

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



EPO - Munich  
20

14. Okt. 2000

EJU

REC'D 07 NOV 2000

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 47 433.8

**Anmeldetag:** 2. Oktober 1999

**Anmelder/Inhaber:** Herberts GmbH & Co KG, Wuppertal/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von transparenten  
Versiegelungsschichten

**IPC:** B 05 D 7/16

Die angefertigten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Oktober 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

H 33 392

Herberts GmbH &amp; Co. KG

Patentansprüche:

5

1. Verfahren zur Herstellung einer transparenten Versiegelungsschicht auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats durch Aufbringen eines transparenten, durch radikalische Polymerisation härtbaren Überzugsmittels und Aushärten unter Einwirkung energiereicher Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß ein transparentes Überzugsmittel verwendet wird, dessen Harzfestkörper besteht aus:

10

- I. 70 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Oligo- und/oder Prepolymerer und
- II. 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500,

15

20

wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew. % aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4.5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, welches erhältlich ist durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen.

25

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen Methylpentandiisocyanat (MPDI)

und/oder Hexandiisocyanat (HDI) und als von diesen abgeleitete Polyisocyanate solche mit Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Uretdiongruppen und/oder Biuretgruppen verwendet werden.

- 5      3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat das Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und/oder das sich von HDI ableitende Isocyanurat verwendet werden.
- 10      4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die transparente Versiegelungsschicht auf eine Einschichtdecklackierung oder auf die äußere Decklackschicht oder äußere Klarlackschicht mehrschichtiger Lackierungen, aufgebracht wird.
- 15      5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Versiegelungsschicht auf die Decklackierung von Kraftfahrzeugen oder Kraftfahrzeugteilen aufgebracht wird.
- 20      6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Versiegelungsschicht auf besonders kratzgefährdete Stellen der Oberflächenschicht eines lackierten Substrats aufgetragen wird.
- 25      7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Versiegelungsschicht auf besonders kratzgefährdete Stellen eines Kraftfahrzeuges aufgetragen wird.
- 30      8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Versiegelungsschicht auf Stellen im Bereich der Schlösser, Türgriffe, Türeinstiege, Ladekanten, Dach und/oder Heck eines Kraftfahrzeuges aufgetragen wird.

H 33 392

Herberts GmbH &amp; Co. KG

5      Verfahren zur Herstellung von transparenten Versiegelungsschichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer transparenten Versiegelungsschicht auf einer lackierten Substratoberfläche unter Verwendung eines strahlenhärtenden Überzugsmittels.

10      Aus der EP-A-0 568 967 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen durch Auftrag einer warmenärtbaren Klarlackschicht auf eine pigmentierte Basislackschicht, nachfolgende Wärmehärtung und Auftrag einer weiteren Klarlackschicht auf der Basis von strahlenhärtbaren Überzugsmitteln und  
15      nachfolgende Härtung der zweiten Klarlackschicht durch Einwirkung aktinischer Strahlung bekannt.

Die Anforderungen an die Kratzbeständigkeit von Fahrzeuglackierungen steigen ständig. Nach den Beispielen der EP-A-0 568 697 hergestellte  
20      Mehrschichtlackierungen sind zwar kratzfest, jedoch sehr spröde.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung transparenter Versiegelungsschichten, die hervorragende Kratzfestigkeit und Flexibilität miteinander verbinden und als Versiegelungsschichten für  
25      Fahrzeuglackierungen geeignet sind.

Die Aufgabe kann gelöst werden, wenn man eine transparente, durch radikalische Polymerisation härtbare Überzugsschicht auf die äußere Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats aufbringt und unter Einwirkung energiereicher  
30      Strahlung aushärtet, wobei zur Aufbringung der äußeren transparenten Überzugsschicht ein Überzugsmittel verwendet wird, dessen Harzfestkörper als wesentlichen oder einzigen Bestandteil ein aliphatisches Urethan(meth)acrylat enthält.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Versiegelungsschicht, bei dem man eine transparente, durch radikalische Polymerisation härtbare Überzugsschicht auf die äußere Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats aufbringt und unter Einwirkung energiereicher Strahlung aushärtet, wobei zur Aufbringung der äußeren transparenten Überzugsschicht ein Überzugsmittel verwendet wird, dessen Harzfestkörper aus:

- I. 70 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Oligo- und/oder Prepolymerer und
- II. 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500 besteht,

wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew. % aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, welches erhältlich ist durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen.

Unter (Meth)acryl wird hier Acryl- und/oder Methacryl verstanden.

Der Harzfestkörper der im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Versiegelungsschicht verwendeten Überzugsmittel besteht aus Bindemittel (Komponente I) und gegebenenfalls vorhandenem Reaktivverdünner (Komponente II) im vorstehend angegebenen Gewichtsverhältnis. Bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von 90 bis 100 Gew.-% I zu 0 bis 10 Gew.-% II. Der Begriff "Harzfestkörper" berücksichtigt nicht, daß die Komponente I oder insbesondere die Komponente II

eventuell flüchtige, beispielsweise während Applikation oder Härtung der Versiegelungsüberzugsschichten flüchtige Anteile enthalten kann und schließt derartige Anteile daher nicht aus.

5 Es ist erfindungswesentlich, daß die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.-%, bevorzugt zu 90 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 100 Gew.-% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826, beispielsweise bis unter 2500, besteht, wobei das aliphatische Urethan(meth)acrylat  
10 erhältlich ist durch Umsetzung eines acyclischen aliphatischen Diisocyanats mit 8 C-Atomen und/oder auf solchen Diisocyanaten basierenden Polyisocyanaten mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen  
15 Diolen und/oder Polyolen.

Bei Unterschreitung der (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 pro Molekül des aliphatischen Urethan(meth)acrylats ist die Kratzfestigkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Versiegelungsschichten nicht  
20 zufriedenstellend, während die Flexibilität die gestellten Anforderungen erfüllt. Bei Überschreitung der (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 4,5 pro Molekül des aliphatischen Urethan(meth)acrylats sind sowohl Kratzfestigkeit als auch Flexibilität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Versiegelungsschichten nicht zufriedenstellend. Überraschenderweise wird offenbar  
25 im Bereich einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül des aliphatischen Urethan(meth)acrylats ein Optimum hinsichtlich der Verbindung von Kratzfestigkeit und Flexibilität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Versiegelungsschichten durchlaufen.

30 Das aliphatische Urethan(meth)acrylat der Komponente I kann hergestellt werden, indem acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen und/oder auf solchen Diisocyanaten basierende Polyisocyanate mit einer oder mehreren niedermolekularen

aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen umgesetzt werden. Es ist bevorzugt, wenn niedermolekulare aliphatische Diole und/oder Polyole bei der Herstellung der aliphatischen Urethan(meth)acrylate miteinggesetzt werden.

Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Isocyanaten, niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, und bevorzugt miteinggesetzten niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen wird so gewählt, daß das aliphatische Urethan(meth)acrylat eine (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5, bevorzugt unter 4 pro Molekül und eine errechnete Molekularmasse von mindestens 826, beispielsweise bis unter 2500, bevorzugt unter 2000 aufweist. Im bevorzugten Fall des Miteinsatzes von niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen bei der Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats der Komponente I beträgt das Verhältnis von Hydroxylequivalenten aus den niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen zu Hydroxylequivalenten aus niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, beispielsweise bevorzugt von 0,05 : 1 bis 0,5 : 1.

Die Umsetzung zum aliphatischen Urethan(meth)acrylat kann in einem einzigen Syntheseschritt erfolgen. Werden, wie es bevorzugt ist, niedermolekulare aliphatische Diole und/oder Polyole bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats miteinggesetzt, ist die Herstellung in mehreren aufeinanderfolgenden Syntheseschritten bevorzugt, beispielsweise indem zunächst in einem oder mehreren Syntheseschritten aus Di- bzw. Polyisocyanat und niedermolekularen aliphatischen Diol(en) und/oder Polyol(en) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Urethanprepolymer mit einem auf den Festkörper bezogenen Isocyanatgehalt von beispielsweise 10 bis 20 Gew.-% (berechnet als NCO, Formelgewicht 42) hergestellt wird, welches anschließend mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, zum aliphatischen Urethan(meth)acrylat umgesetzt wird. Gleiches gilt für

den Fall, wenn neben niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine Hydroxylgruppe und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, auch niedermolekulare aliphatische Verbindungen, die mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats eingesetzt werden.

Die Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats kann lösemittelfrei in der Schmelze oder in Gegenwart von inerten Lösemitteln, wie z.B. Xylol, Butylacetat, N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen beispielsweise von 20 bis 80°C erfolgen. Die Lösemittel können anschließend bis zum gewünschten Gehalt entfernt werden, beispielsweise durch Destillation im Vakuum.

Bei den zur Synthese der aliphatischen Urethan(meth)acrylate eingesetzten Di- bzw. Polyisocyanaten handelt es sich um acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen wie Methylpentandiisocyanat (MPDI) oder Hexandiisocyanat (HDI) sowie bevorzugt auf diesen Diisocyanaten basierende Polyisocyanate, die Heteroatome in die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Uretidiongruppen und/oder Biuretgruppen aufweisende, auf acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen, wie z.B. auf MPDI und/oder auf HDI basierende Polyisocyanate. Bevorzugt sind HDI-basierende Polyisocyanate. Besonders bevorzugt sind die in der Lacktechnologie bekannten HDI-basierenden Polyisocyanate, wie das Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und das sich von HDI ableitende Isocyanurat.

Bei den zur Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats eingesetzten niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, handelt es sich beispielsweise um Verbindungen aus deren Summenformel sich ein Molekulargewichtsbereich von beispielsweise 116 bis 340 errechnet. Es kann sich um cycloaliphatische, bevorzugt aber um acyclische aliphatische Verbindungen handeln, die eine oder mehrere, beispielsweise zwei oder drei Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere, beispielsweise zwei oder drei (Meth)acryloylgruppen als



Substituenten tragen. Bevorzugt sind niedermolekulare aliphatische Verbindungen, die jeweils nur eine Hydroxylgruppe und nur eine (Meth)acryloylgruppe tragen. Beispiele sind Pentaerythrittri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Glycerindi- und -mono(meth)acrylat, Trimethylolpropandi- und -mono(meth)acrylat. Beispiele für die bevorzugten, nur eine Hydroxyl- und nur eine (Meth)acryloylgruppe pro Molekül aufweisenden niedermolekularen aliphatischen Verbindungen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, die isomeren Hydroxypropyl(meth)acrylate, die isomeren Hydroxybutyl(meth)acrylate, aber auch Addukte von Glycidyl(meth)acrylat und aliphatischen Monocarbonsäuren oder Addukte von (Meth)acrylsäure und gesättigten Monoepoxidverbindungen wie Versatricsäureglycidylester.

Bei den zur Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats bevorzugt miteingesetzten niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen handelt es beispielsweise um Verbindungen aus deren Summenformel sich ein Molekulargewichtsbereich von beispielsweise 62 bis 236 errechnet. Es kann sich um cycloaliphatische, bevorzugt aber um acyclische aliphatische Verbindungen handeln, die zwei oder mehrere, beispielsweise bis zu vier Hydroxylgruppen als Substituenten tragen. Beispiele für Polyole sind Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Glycerin. Beispiele für Dirole sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Butylethylpropandiol, Esterdiol 204 (Pivalylpivalat), Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A. Falls die aliphatischen Urethan(meth)acrylate in Wasser selbstemulgierende Eigenschaften besitzen sollen, können entsprechende Mengenanteile von niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen, die ionische oder in ionische Gruppen überführbare Gruppen aufweisen, bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats mitverwendet werden. Beispielsweise können Carboxylgruppen tragende niedermolekulare aliphatische Dirole und oder Polyole, wie Dimethylolpropionsäure, beispielsweise in einem dem aliphatischen Urethan(meth)acrylat eine Säurezahl von 15 bis 60 mg KOH/g verleihenden Mengenanteil verwendet werden.

Die Komponente I des Harzfestkörpers der Versiegelungsüberzugsmittel kann 0 bis 25, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% von den vorstehend beschriebenen aliphatischen Urethan(meth)acrylaten verschiedene Poly- oder Oligomere, die radikalisch polymerisierbare, olefinische Doppelbindungen, insbesondere (Meth)acryloylgruppen im Molekül aufweisen, enthalten. Solche Poly- oder Oligomere haben jeweils zahlenmittlere Molekularmassen ( $M_n$ ) im Bereich von 500 bis 10000, besonders bevorzugt von 500 bis 3000 und weisen durchschnittlich 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 radikalisch polymerisierbare, olefinische Doppelbindungen pro Molekül auf. Beispiele für solche Poly- oder Oligomere sind entsprechende (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylpolymere, Epoxidharz(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, von den aliphatischen Urethan(meth)acrylaten der Komponente I verschiedene Polyurethane(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyurethane oder Silikon(meth)acrylate. Besonders bevorzugt enthält die Komponente I des Harzfestkörpers der Versiegelungsüberzugsmittel keine von den vorstehend beschriebenen aliphatischen Urethan(meth)acrylaten verschiedene Poly- oder Oligomere mit radikalisch polymerisierbaren, olefinischen Doppelbindungen.

Der Harzfestkörper der Versiegelungsüberzugsmittel kann als Komponente II 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500 enthalten. Es ist insbesondere bevorzugt, den Anteil der Reaktivverdünner am Harzfestkörper niedrig zu wählen und insbesondere auf die Anwesenheit von Reaktivverdünnern im Versiegelungsüberzugsmittel zu verzichten. Bei den Reaktivverdünnern der Komponente II handelt es sich um niedermolekulare Verbindungen, die mono-, di- oder polyungesättigt sein können. Beispiele für solche Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbesther, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Ethylen- und Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3- und 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerintri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Trimethylolpropantri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri- und -tetra(meth)acrylat, Di- und Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, sowie deren Gemische.

Bevorzugt enthalten die Versiegelungsüberzugsmittel Photoinitiatoren, z.B. in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper. Es ist günstig, wenn die Absorption der Photoinitiatoren im Wellenlängenbereich von 260 bis 450 nm liegt.

5 Geeignet sind übliche Photoinitiatoren, wie beispielsweise Benzoin und -derivate, Acetophenon und -derivate, z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z.B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere  
10 übliche synergistische Komponenten, z.B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

Die im erfindungsgemäßen verfahren eingesetzten Versiegelungsüberzugsmittel können thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren enthalten. Geeignet sind übliche thermolabile Radikalinitiatoren, wie beispielsweise: organische Peroxide, organische  
15 Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren, wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. Die bevorzugten Einsatzmengen liegen zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper.

20 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Versiegelungsüberzugsmittel können transparente Pigmente oder Füllstoffe sowie lackübliche Additive, wie z.B. Antioxidantien, Sensibilisatoren, Verlaufsmittel, Rheologiesteuerer sowie Lichtschutzmittel in lacküblichen Mengen enthalten.

25 Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Versiegelungsüberzugsmittel weisen einen Festkörpergehalt von 25 bis 60 Gew.-% auf. Der Festkörper wird gebildet durch den Harzfestkörper sowie weitere nicht flüchtige Bestandteile.

Im allgemeinen handelt es sich bei den Versiegelungsüberzugsmitteln um  
30 Überzugsmittel auf Basis organischer Lösemittel. Ihr Festkörpergehalt beträgt dann 30 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 55 Gew.-%. Sie enthalten dann flüchtige organische Lösemittel, wie beispielsweise Glykolether, wie Butylglykol, Butyldiglykol.

Dipropylenglykoldimethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Ethylenglykoldimethylether; Glykoetherester, wie Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Butyldiglykolacetat, Methoxypropylacetat; Ester, wie Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat; Ketone, wie Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen für ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 155 bis 185°C) und aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Es kann sich bei den Versiegelungsüberzugsmitteln aber auch um wäßrige Überzugsmittel handeln, beispielsweise als Emulsion mit einem Festkörpergehalt von 25 bis 45 Gew.-%. Dabei kann der emulgierte Zustand durch Zusatz externer Emulgatoren erreicht werden oder es handelt sich um Systeme, die in Wasser selbstemulgierend wirkende Gruppen, beispielsweise ionische Gruppen enthalten. Die Emulsionssysteme können ebenfalls organische Lösemittel, insbesondere wassermischbare Lösemittel enthalten.

Bei der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer Versiegelungsschicht zu versehenen äußeren Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats kann es sich um eine Einschichtdecklackierung handeln, bevorzugt handelt es sich um äußere Decklacksschichten oder äußere Klarlacksschichten mehrschichtiger Lackierungen, insbesondere beispielsweise Basislack/Klarlack-Decklackierungen, von Kraftfahrzeugen oder Kraftfahrzeugteilen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf die äußere Überzugsschicht lackierter Substratoberflächen aufzubringenden Versiegelungsschichten sollen die Beständigkeit der lackierten Substrate gegenüber Verkratzungen, beispielsweise Waschverkratzung oder Verkratzung infolge Gebrauchsbeanspruchung erhöhen. Sie können auf die gesamte sichtbare äußere Oberfläche eines Substrats oder nur auf Teilflächen davon, insbesondere kratzgefährdete Stellen aufgebracht werden. Beispiele für während des Gebrauchs besonders kratzgefährdete Stellen eines Kraftfahrzeugs

sind Stellen im Bereich der Schlösser oder Türgriffe sowie von Ladekanten oder Türeinstiegen, insbesondere beispielsweise, wenn es sich um ausladende, unterhalb der Türeinstiege befindliche Schweller handelt, die beim Ein- und Aussteigen einer besonderen Kratzbeanspruchung ausgesetzt sind. Weitere Beispiele für kratzgefährdete Stellen einer Kraftfahrzeugkarosserie sind Stellen, die zur Aufnahme äußerer Lasten geeignet sind, beispielsweise das Dach oder das Fahrzeugheck.

Die Versiegelungsüberzugsmittel werden in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise bevorzugt 10 bis 30  $\mu\text{m}$  auf die äußere Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats aufgebracht. Es kann zweckmäßig sein, die lackierte und zu versiegelnde Oberfläche vor Applikation des Versiegelungsüberzugsmittels anzuschleifen. Bevorzugt geschieht die Applikation des Versiegelungsüberzugsmittels durch Spritzauftrag. Gegebenfalls kann vor der Aushärtung kurz abgelüftet werden. Oftmals ist es zweckmäßig und bevorzugt, das Ablüften durch Erwärmen, beispielsweise bevorzugt unter Zuhilfenahme von Infrarotbestrahlung zu unterstützen. Es kann zweckmäßig sein, Maßnahmen während Applikation und Ablüften zu treffen, die einen Zutritt von Licht einer Wellenlänge kleiner 380 nm weitestgehend unterbinden.

Im Anschluß an die gegebenenfalls gewährte Ablüftphase wird die Versiegelungsüberzugsschicht energiereicher Strahlung ausgesetzt. Dabei handelt es sich um Elektronenstrahlung oder bevorzugt um ultraviolette Strahlung. Bevorzugt sind UV-Strahlenquellen mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, besonders bevorzugt von 200 bis 400 nm. Beispiele für solche UV-Strahlenquellen sind gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, -mitteldruck- und -niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, mikrowellenangeregte UV-Strahler, Schwarzlichtröhren, Hochenergie-Elektronenblitz-Einrichtungen, wie z.B. UV-Blitzlampen.

Die UV-Strahlenquellen können kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitend ausgelegt sein. Eine Möglichkeit für kurzzeitig an- und ausschaltbare (taktbare) UV-Quellen besteht in der Vorschaltung von z.B. beweglichen Blenden oder es werden

UV-Blitzlampen eingesetzt.

Die Anordnung der Strahlenquellen kann nach im Prinzip bekannten Methoden erfolgen, sie kann den Gegebenheiten des Substrats oder mit der unausgehärteten Versiegelungsüberzugsschicht versehenen Stellen eines Substrats, beispielsweise einer Automobilkarosserie oder deren Teilen angepaßt werden. Beispielsweise kann das Substrat im Ganzen bestrahlt werden, z.B. während des Durchlaufens eines UV-Bestrahlungstunnels oder es kann ein Strahlungsvorhang verwendet werden, der sich relativ zum Substrat bewegt. Außerdem kann über eine automatische Vorrichtung eine punktförmige Strahlenquelle oder ein Kleinflächenstrahler über das Substrat oder betreffende Stellen des Substrats geführt werden.

Der Abstand der Strahlenquelle kann fest sein oder er wird auf einen gewünschten Wert der Substratform angepaßt. Die Abstände der Strahlenquellen liegen bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 cm, besonders bevorzugt 5 bis 30 cm, zur Oberfläche der unausgehärteten Versiegelungsüberzugsschicht.

Selbstverständlich können die beispielhaft aufgezählten Verfahrensmaßnahmen auch kombiniert werden. Das kann in einem einzigen Prozeßschritt erfolgen oder in zeitlich oder räumlich voneinander getrennten Prozeßschritten.

Die Bestrahlungsdauer liegt beispielsweise im Bereich der Dauer eines UV-Blitzes von beispielsweise 100 Millisekunden bis 5 Minuten, je nach verwendetem Bestrahlungsverfahren und Art und Anzahl der UV-Strahlungsquellen. Bevorzugt ist eine Bestrahlungsdauer, d.h. eine eigentliche Einwirkungszeit der UV-Strahlung auf die unausgehärtete Versiegelungsüberzugsschicht von unter 5 Minuten.

Nach der Aushärtung der Versiegelungsüberzugsschicht kann eine thermische Behandlung derselben durch Konvektion, IR-Bestrahlung und/oder NIR-Bestrahlung (nahes Infrarot) angeschlossen werden, beispielsweise falls die Versiegelungsüberzugsschicht aus einem thermolabile Radikalinitiatoren enthaltenden Versiegelungsüberzugsmittel aufgebracht worden ist.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Versiegelungsschichten zeichnen sich aus durch hervorragende Kratzfestigkeit. Sie sind hinreichend flexibel und sie sind geeignet zur Aufbringung auf Fahrzeuglackierungen.

5

Beispiele 1a-m (Herstellung von Urethanacrylaten aus Polyol, Polyisocyanat und Butandiolmonoacrylat (BDMA), allgemeine Herstellungsvorschrift):

Entsprechend Tabelle 1 werden 70 bzw. 80 gew.-%ige Lösungen von Urethanacrylaten hergestellt, indem zunächst das Polyol im Lösemittel (LM) bei 65°C gelöst wird. Anschließend wird bei 65°C das Polyisocyanat zugegeben und der Ansatz auf 70°C geheizt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird bei 80°C bis zur konstanten NCO-Zahl gefahren. Danach werden 4-Methoxyphenol (Inhibitor) und DBTL (Katalysator) in einer Menge von jeweils 0,05 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Ansatz zugegeben. Bei 60°C wird BDMA so zudosiert, daß 80°C nicht überschritten werden. Anschließend wird nach Erreichen einer NCO-Zahl  $< 0,1$  der Festkörpergehalt mit Lösemittel (LM) eingestellt.

10  
15

Tabelle 1

Beispiel	LM	1 Mol Polyisocyanat	Mol Polyol	Mol BDMA	Festkörperge- halt (Gew.-%)	errechnete Molmasse	errechnete Funktionali- tät
1a	Butylacetat	trimeres HDI	0,25 NPG	2,5	80	1279	3,33
b	Butylacetat	trimeres HDI	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14
c	Butylacetat	trimeres HDI	/.	3	80	1005	3
d	Butylacetat	trimeres HDI	0,5 NPG	2	80	1826	4
e	Butylacetat	trimeres HDI	0,375 NPG	2,25	80	1498	3,6
f	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14
g	o-Xylol	trimeres IPDI	0,125 NPG	2,75	70	1230	3,14
h	o-Xylol	trimeres IPDI	0,125 Hexandiol	2,75	70	1232	3,14
i	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 BEPD	2,75	80	1130	3,14



k	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 Hexandiol	2,75	80	1124	3,14
l	o-Xylol	trimeres HDI	0,083 TMP	2,75	80	1176	3,3
m	o-Xylol	HDI biuret	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14

Verwendete Abkürzungen:

BDMA, Butandiolmonoacrylat

DBTL, Dibutylzinndilaurat

HDI, Hexandiisocyanat

IPDI, Isophorondiisocyanat

NPG, Neopentylglykol

BEPD, Butylethylpropandiol

TMP, Trimethylolpropan

#### Beispiel 1n (Herstellung eines Urethanacrylats):

Es wird eine 70 gew.-%ige Lösung eines Urethanacrylats hergestellt. Hierzu werden 1,5 mol Pentaerythrittriacrylat in Butylacetat bei 65°C gelöst werden. Anschließend wird bei 65°C 1 mol HDI-Biuret zugegeben und der Ansatz auf 70°C geheizt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird bei 80°C bis zur konstanten NCO-Zahl gefahren. Danach werden 4-Methoxyphenol (Inhibitor) und DBTL (Katalysator) in einer Menge von jeweils 0,05 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Ansatz zugegeben. Bei 60°C werden 1,5 mol BDMA so zudosiert, daß 80°C nicht überschritten werden. Anschließend wird nach Erreichen einer NCO-Zahl  $< 0.1$  der Festkörpergehalt auf 70 Gew.-% in Butylacetat eingestellt. Das Urethanacrylat hat eine errechnete Molmasse von 1236 und eine errechnete Funktionalität von 6.

#### Beispiele 2a-k (Herstellung von Versiegelungsüberzugsmitteln und versiegelten Mehrschichtlackierungen, erfindungsgemäß):

Die Harzlösungen aus den Beispielen 1a-f und 1i-m werden jeweils mit Butylacetat auf einen Festkörpergehalt von 40 Gew.-% verdünnt. Jeweils 97 Gew.-Teile dieser Lösungen werden jeweils mit 0,1 Gew.-Teilen eines radikalisch polymerisierbaren Silikon-Verlaufsadditivs, 1 Gew.-Teil eines Lichtschutzmittels (HALS, hindered amine light stabilizer), 0,5 Gew.-Teilen eines UV-Absorbers auf Benzotriazol-Basis, 1 Gew.-Teil eines Photoinitiators aus der Gruppe der alpha-Hydroxyketone und 0,4 Gew.-Teilen eines Photoinitiators aus der Gruppe der Acylphosphinoxide vermischt.

Die so erhaltenen Versiegelungsüberzugsmittel werden jeweils durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 20  $\mu\text{m}$  auf mit einer typischen vierschichtigen Automobillackierung (kathodische Tauchlack (KTL)-Grundierung, Füller-, Basislack- und Klarlackschicht) versehene Prüfbleche aufgebracht. Nach 5 minütigem Ablüften bei 60°C wird die Versiegelungsüberzugsschicht durch UV-Bestrahlung gehärtet (Quecksilbermitteldruckstrahler mit einer Leistung von 100 W/cm, Objektabstand 14 cm, Bandgeschwindigkeit 1,5 m/min).

Beispiele 2 l-n (Herstellung von Versiegelungsüberzugsmitteln und versiegelten Mehrschichtlackierungen. Vergleichsbeispiele):

Es wird wie in den Beispielen 2a-k gearbeitet, wobei jedoch die Harzlösungen aus den Beispielen 1g, h, n verwendet werden.

Tabelle 2 stellt technologische Prüfergebnisse der versiegelten Mehrschichtlackierungen 2a-n zusammen:

Versiegelte Mehrschichtlackierung	Harzlösung aus Beispiel	Restglanz (%) <sup>1)</sup>	Elastizität <sup>2)</sup>
erfindungsgemäße Beispiele			
2a	1a	84	5,8
2b	1b	80	6,2
2c	1c	80	6,3
2d	1d	82	5,5
2e	1e	80	5,8
2f	1f	83	6,0
2g	1i	79	6,1

2h	1k	82	6,0
2i	1l	83	5,9
2k	1m	82	6,0
Vergleichsbeispiele:			
2l	1g	25	4,5
2m	1h	23	6,0
2n	1n	68	3,8

Gemessen wurde der Restglanz in 20°-Winkel aus Abwärtsgleichrichtung auf versiegelten Mehrschichtlackierung zu deren Glanz nach Waschverkratzung, Glanzmessung jeweils bei einem Beleuchtungswinkel von 20°. Die Waschverkratzung wurde unter Verwendung der Laborwaschstraße der Firma Amtec Kistler durchgeführt (vgl. Th. Klimmasch und Th. Engbert, Entwicklung einer einheitlichen Laborprüfmethode für die Beurteilung der Waschstraßenbeständigkeit von Automobil-Decklacken, in DFO-Berichtsband 32, Seiten 59 bis 66, Technologie-Tage, Berichtsband des Seminars am 29. und 30.4.97 in Köln, Herausgeber Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V., Adersstraße 94, 40215 Düsseldorf).

2) Gemessen wurde die Tiefung gemäß DIN ISO 1520.

H 33 392

Herberts GmbH & Co. KG

Zusammenfassung:

Verfahren zur Herstellung einer transparenten Versiegelungsschicht auf der äußeren Überzugsschicht einer lackierten Oberfläche eines Substrats durch Aufbringen eines transparenten, durch radikalische Polymerisation härtbaren Überzugsmittels und Aushärten unter Einwirkung energiereicher Strahlung, wobei ein transparentes Überzugsmittel verwendet wird, dessen Harzfestkörper besteht aus:

- I. 70 bis 100 Gew.-% radikalisch polymerisierbaren, olefinische Gruppen aufweisenden Oligo- und/oder Prepolymeren und
- II. 0 bis 30 Gew.-% radikalisch polymerisierbaren, olefinische Gruppen aufweisenden Reaktivverdünnern mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500,

wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, erhältlich durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen.

